



рис. 1. Профили свободной энергии Гиббса для сильно (А) и слабо (Б) экзотермичной реакции переноса электрона (ПЭ).

Во-первых, для термических (протекающих из равновесного состояния) реакций динамический эффект растворителя является сильным в области слабой экзотермичности и слабым - в области сильной экзотермичности [2,3]. Для неравновесных (до установления равновесия в системе) реакций рекомбинации зарядов области экзотермичности, в которых динамический эффект растворителя сильный и слабый, меняются местами: эффект сильный в области сильной экзотермичности и слабый - в области слабой экзотермичности (Рис. 1) [5]. Во-вторых, с ростом параметра электронной связи динамический эффект растворителя ослабевает для рекомбинации зарядов, протекающей в неравновесном режиме, и увеличивается в случае термических реакций. В-третьих, кинетика неравновесной рекомбинации зарядов имеет ярко выраженный двухступенчатый характер, если энергия реорганизации релаксационных мод растворителя заметно превышает свободную энергию реакции. С увеличением параметра электронной связи кинетика приближается к экспоненциальному режиму. В пределе сильной электронной связи реакция включает лишь одну неравновесную стадию.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 16-13-10122.

Список публикаций:

- [1] Yudanov V.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. P. 12998–13004.
- [2] Yudanov V.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 116. P. 4010–4019.
- [3] Юданов В.В., Михайлова В.А., Иванов А.И. // *Химическая физика*. 2013. Т. 32. № 5. С. 3–12.
- [4] Nicolet O., Vauthey E. // *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. P. 5553–5562.
- [5] Mikhailova T.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. B*. 2016. V.120. P. 11987–11995.

## Механизм фотохромных превращений диарилциклопентенона

Оплачко Мария Всеволодовна

Новосибирский государственный университет

Институт химической кинетики и горения СО РАН

Глебов Евгений Михайлович, к.ф.-м.н.

[mashaoplachko@gmail.com](mailto:mashaoplachko@gmail.com)

Органические фотохромные соединения перспективны для развития молекулярной электроники, в том числе оптических сред с нелинейным поглощением, систем оптической записи информации и оптических переключателей. Диарилэтены (рис.1) представляют собой один из наиболее популярных классов органических фотохромов. Для диарилэтенон характерны высокая термическая стабильность обеих форм, неплохая фотохимическая стабильность и сохранение фотохромизма при переходе к кристаллическому состоянию. Фотохромные свойства диарилэтенон определяются переходами между бесцветной открытой формой и окрашенной закрытой формой (рис.1).

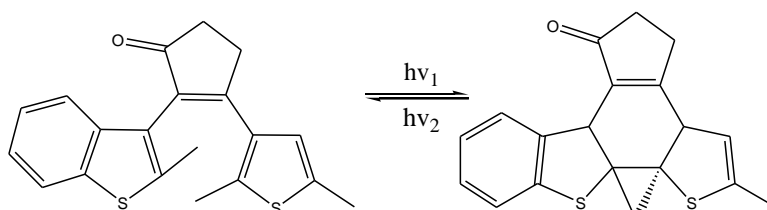


рис. 1. Фотоизомеризация типичного диарилэтена - 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-она): слева – открытая форма, справа – закрытая форма

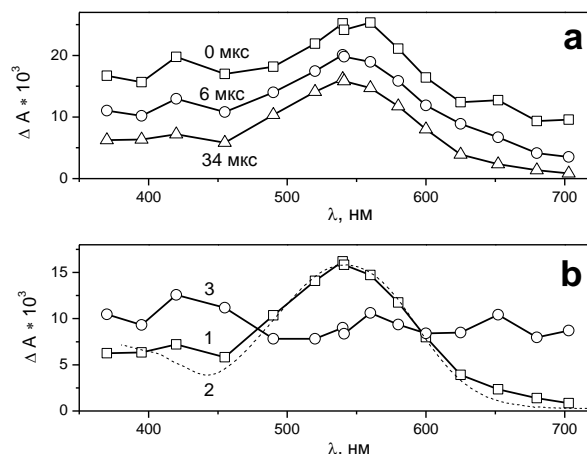


рис. 2. а - динамика изменения спектра промежуточного поглощения (СПП), возникающего при лазерном импульсном фотолизе (355 нм) DMTC в ацетонитриле (начальная концентрация  $9.1 \times 10^{-5}$  М, кювета 1 см, продута аргоном). б – результат обработки спектров. Кривая 1 – СПП после завершения всех процессов; кривая 2 – нормированный спектр закрытой формы DMTC; кривая 3 – разность кривых (0 – 34 мкс) на рис. 2а – спектр триплетного состояния открытой формы DMTC.

В работе были изучены механизмы фотохромных превращений диарилэтена DMTC (рис.1), синтезированного в [1], методами стационарного и лазерного импульсного фотолиза. Была использована установка лазерного импульсного фотолиза с возбуждением неодимовым лазером (длины волн возбуждения 532, 355 и 266 нм, длительность импульса 5 нс, энергия в импульсе до 10 мДж).

Методом, описанным в [2], измерены квантовые выходы прямой и обратной фотохимических реакций ( $0.17 \pm 0.03$  и  $0.042 \pm 0.005$ ) и молярный коэффициент поглощения закрытой формы ( $7500 \pm 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Результаты существенно отличаются от опубликованных ранее [1].

В ходе экспериментов по лазерному импульсному фотолизу DMTC в ацетонитриле было зарегистрировано промежуточное поглощение (рис.2), вид которого зависит от концентрации растворенного кислорода. Возбуждение открытой формы в триплет и фотоизомеризация являются параллельными процессами. Динамика изменения спектра промежуточного поглощения приведена на рис.2а. Промежуточное поглощение представляет собой суперпозицию спектра закрытой формы DMTC (кривые 1, 2 на рис.2б) и триплетного состояния открытой формы DMTC (кривая 3 на рис.2б). Определены константы скоростей реакций с участием триплета (Т-Т аннигиляции и тушения остаточным кислородом).

Список публикаций:

[1] Shirinian V.Z., Shimkin A.A., Lonshakov D.V., Lvov A.G., Krayushkin M.M. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2012. V. 233. № 1. P. 1.

[2] Delbaere S., Vermeersch G., Micheau J.C. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2011. V. 12. № 2. P. 74.

### 3D модель адсорбции тримера метана в органической массе угля (ОМУ)

**Порохнов Андрей Николаевич**

Кемеровский государственный университет

Журавлев Юрий Николаевич, д.ф.-м.н.

[porohnov@gmail.com](mailto:porohnov@gmail.com)

Элементный состав ОМУ, строение макромолекул и характер надмолекулярного структурирования определяют основные физико-химические свойства углей. Структура ОМУ может быть представлена молекулярными моделями соответствующих структурно-химических формул. К настоящему времени известно большое количество (~150) молекулярных моделей угля, обзор которых представлен в работах [1-2]. Следует также отметить, что большинство полученных структурных моделей представляют графитоподобные 2D структуры.